

ING. FRANCISCO GARCIA GALLEGOS
RECIBIDO

TÍTULO DE PATENTE NO. 215752

IFE: 182450524686 FOLIO: 008688996
CLAVE: GRGLFR39120110H500

Titular(es): SAINT-GOBAIN VITRAGE
Domicilio(s): 18, avenue d'Alsace, F-92400, Courbevoie, FRANCIA
Denominación: REVESTIMIENTO HIDROFOBO SOBRE TODO PARA ENCRISTALADO.
Clasificación: Int.Cl.6: C03C17/30; C09D183/08; C09K3/18
Inventor(es): MARIE-JOSÉ AZZOPARDI; LAURENT DELATTRE; NATHALIE CODAZZI

SOLICITUD

Número: PA/a/1999/005042
Fecha de presentación internacional: 06 de Octubre de 1998

PRIORIDAD

País: FR
Fecha: 6 de octubre de 1997
Número: 97/12410

ESTA PATENTE CONCEDE A SU TITULAR EL DERECHO EXCLUSIVO DE EXPLOTACIÓN DEL INVENTO RECLAMADO EN EL CAPÍTULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA IMPRORROGABLE DE VEINTE AÑOS CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN INTERNACIONAL DE LA SOLICITUD.

Fecha de expedición: 12 de agosto de 2003

EL DIRECTOR DIVISIONAL DE PATENTES


QUIN FABIAN R. DELAZAR GARCÍA



PA/2004/11590

REVESTIMIENTO HIDROFOBO SOBRE TODO PARA ENCRISTALADO

5

DESCRIPCION

La presente invención se relaciona con una composición para un revestimiento no mojabable y un procedimiento para su aplicación sobre un sustrato. Se aplica de manera privilegiada a un sustrato de este tipo; a este título, se relaciona por lo tanto, en particular, con la fabricación de un encristalado provisto con un revestimiento no mojabable.

Los encristalados según la invención son encristalados de vidrio y/o de material plástico tal como poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polivinilbutiral (PVB), policarbonato (PC) o poliuretano (PU). Se utilizan, en particular, en el campo de la aeronáutica, ferroviario o automóvil. Pueden también utilizarse en el campo de la construcción o en el campo del arreglo interior como, por ejemplo, paneles decorativos, para el amueblado, artículos electro-domésticos (puertas de refrigeradores, hornos, vitrinas etc...).

El carácter de mojabilidad al cual se hace referencia, tiene por objeto que líquidos polares o no

polares adhieran sobre el sustrato y formen una película molesta. Por mojabilidad, se designa también la tendencia de los sustratos de retener los polvos o suciedades de cualesquiera naturalezas, trazas de dedos, insectos, etc...

5

La presencia de agua y/o de suciedades, provoca un aspecto inestético, una eventual disminución de la transparencia del sustrato así como una alteración de la visión a través del encristalado. Estas últimas son particularmente molestas cuando el sustrato es un encristalado que se utiliza en el campo del transporte.

10

La propiedad de no mojabilidad de un sustrato, más comúnmente designada hidrofobia/oleofobia, consiste en que los ángulos de contacto entre un líquido y ese sustrato son elevados, por ejemplo de cuando menos 90° para el agua. El líquido tiene entonces tendencia a escurrirse fácilmente, bajo forma de gotas, sobre el sustrato, por simple gravedad si el sustrato se encuentra inclinado, o bajo el efecto de fuerzas aerodinámicas en el caso de un vehículo en movimiento. Por ejemplo, unos agentes conocidos para conferir esta propiedad de hidrofobia/oleofobia son alquilsilanos fluorados tales como se describen en las solicitudes de patentes EP 0 492 417, EP 0 492 545 y EP 0 672 779. Según esos documentos, esta capa se obtiene aplicando

15

20

25

sobre la superficie de un sustrato, una solución que contiene organosilanos fluorados en un disolvente orgánico no acuoso. Como disolvente orgánico no acuoso, el documento EP 0 492 545 cita en particular, n-hexadecano, tolueno, xileno, etc... Estos disolventes son particularmente apropiados para un clorosilano fluorado. Es igualmente posible, según este documento, el utilizar un alcohol metílico o etílico como disolvente cuando el silano fluorado es un alcoxisilano fluorado.

En particular, unos agentes hidrófobos/oleófobos comunes y corrientes son alquil-trihalógeno- o trialcoxisilanos cuyo grupo alquilo comprende cuando menos un extremo perfluorado, es decir que consiste de un grupo $F_3C-(CF_2)_n$, en el cual n es un entero positivo o nulo. Para éstos, la solicitud de patente EP 0 719 743 indica los carburos perfluorados como disolventes apropiados.

Los agentes hidrófobos/oleófobos se aplican de manera conocida en solución según modos de depósito clásicos con o sin calentamiento.

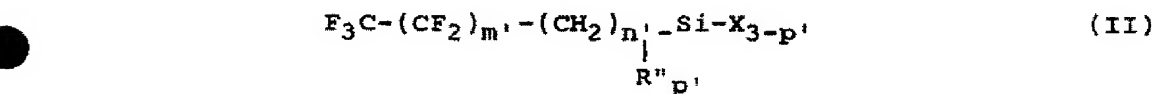
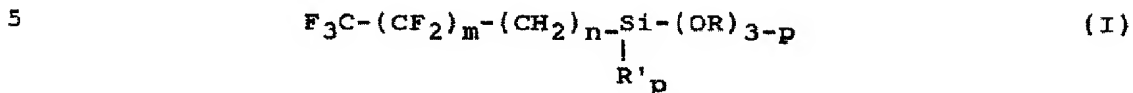
La preparación del sustrato por medio de un tratamiento con la ayuda de un primario del tipo tetrahalógeno- o tetraalcoxi- silano es también conocida y descrita, entre otras, en la solicitud EP 0 484 746. Tiene por objeto aquel de incrementar la adhesión del revestimiento hidrófobo/oleófobo sobre el sustrato.

Uno de los problemas que se plantea con más acuidad en el campo de la invención, es aquel de la erosión del revestimiento hidrófobo/oleófobo. Esta erosión se produce más o menos en el transcurso de las operaciones de limpieza del sustrato, perclóricamente indispensables, en particular para restaurar una visión satisfactoria a través de un sustrato transparente. De esa manera, se busca constantemente retrasar la eliminación progresiva de los revestimientos hidrófobos/oleófobos de los tipos precitados, que se produce sobre todo bajo la acción de los limpiadores. Por otra parte, una eliminación de este tipo puede también resultar de una degradación debida a la radiación ultravioleta.

Los inventores llegaron a elaborar un revestimiento hidrófobo/oleófobo especialmente adaptado a los sustratos transparentes minerales u orgánicos, es decir de vidrio o de material plástico, y que se distingue por sus excelentes propiedades de adhesión y de resistencia a la abrasión.

Con esta finalidad, la invención tiene por objeto una composición para un revestimiento hidrófobo/oleófobo que se caracteriza en que contiene simultáneamente cuando menos un alcóxilisilano y cuando menos un halogenosilano que tienen cada uno, en un extremo cuando menos de su molécula, un grupo perfluorado.

Ventajosamente el alcoxisilano y el halogenosilano responden a las fórmulas (I), respectivamente (II) siguientes:



en las cuales:

5 - m y m', idénticos o diferentes, están comprendidos entre 0 y 15, de preferencia entre 4 y 10, de manera particularmente preferida, son ambos iguales a 7;

- n y n', idénticos o diferentes, están comprendidos entre 1 y 5, de preferencia entre 1 y 3, en particular, iguales e idénticos a 2;

20 - p y p' valen 0, 1 ó 2 y son, de preferencia, nulos;

- R es un grupo alquilo, sobre todo metilo, etilo o propilo; los dos primeros grupos citados son preferidos;

25 - R' y R'' representan cada uno un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno;

- X es un átomo de halógeno, de preferencia de cloro.

En el caso particularmente favorable en donde los dos compuestos que coexisten en la composición de la invención, son un trialcoxisilano y un trihalogenosilano, es decir cuando $p = p' = 0$, los revestimientos hidrófobos/oleófobos más resistentes a la abrasión, se obtuvieron para concentraciones molares comparables de los dos silanos. En este modo de realización, una relación molar del alcoxisilano al halogenosilano comprendida entre 80:20 y 20:80, o mejor entre 60:40 y 40:60, se preconiza por lo tanto.

Por otra parte, la invención tiene también por objetos:

1)- un procedimiento de formación de un revestimiento hidrófobo/oleófobo sobre un substrato que comprende las etapas que consisten de:

- limpiar el substrato;
 - aplicar de preferencia un primario, del tipo que comprende un silano de tres o cuatro grupos hidrolizables;
 - aplicar una composición según la invención; y
 - someter el conjunto a un tratamiento térmico;
- esta operación es facultativa;

2)- un conjunto de tratamiento hidrófobo/oleófobo directamente listo para emplearse, constituido por un recipiente que contiene una composición tal como se describe más arriba, y que no necesita la adición separada de ningún catalizador o agente auxiliar de tratamiento cualquiera (la posibilidad de formar el revestimiento mediante aplicación de una composición única es de un interés práctico evidente para el usuario y constituye una de las ventajas mayores procuradas por la invención).

3)- un sustrato sobre el cual se formó un revestimiento hidrófobo/oleófobo a partir de una composición según la invención; y

4.- un encristalado monolítico, de hojas o múltiple del cual cuando menos una cara exterior de vidrio o de material plástico, está provista con cuando menos una parte de un revestimiento hidrófobo/oleófobo formado a partir de una composición según la invención.

En lo que se relaciona con este último objeto de la invención, se entiende:

- por "encristalado monolítico", un encristalado constituido por una hoja única de vidrio o de material plástico tal como policarbonato, poli(metacrilato de metilo, etc...;

- por "encristalado de hojas" un apilamiento de varias hojas solidarias unas de otras, por ejemplo de hojas de vidrio o de material plástico fijadas unas con otras por medio de capas adhesivas de polivinilbutiral, poliuretano, etc...; y

- por "encristalado múltiple" un ensamblado de hojas desunidas, es decir sobre todo separadas unas de otras por capas de aire.

Por "cara exterior" del encristalado, tratada de conformidad con la invención, se significa una superficie en contacto con la atmósfera ambiente. Puede tratarse de la superficie de un encristalado de vehículo automóvil o de construcción que puede estar en contacto con la lluvia o líquidos orgánicos, o también de un vidrio de ducha o similar, etc...

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto de los ejemplos a continuación:

EJEMPLOS

Unos substratos idénticos de vidrio *float* se tratan por medio de soluciones de $F_3C-(CF_2)_7-(CH_2)_2-Si-Cl_3$ y/o de $F_3C-(CF_2)_7-(CH_2)_2-Si-(OX_2H_5)_3$ en decano o en un disolvente perfluorado comercializado por la Sociedad 3M bajo la referencia *Fluorinet FC 77*. El porcentaje de contenido ponderal de trietoxisilano y de triclorosilano,

es de 2.5% y cuando esos dos compuestos están presentes simultáneamente, lo son a razón de 1.25% en peso.

Previamente, se efectúa una limpieza del sustrato con jabón RBS o con una solución de óxido de cerio al 20% en peso.

En una parte, pero no en la totalidad de las pruebas, se trata el sustrato limpiado con una solución de primario a base de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ en medio etanol/(agua + HCL 0.3N): 90/10 en peso.

La solución de silano(s) hidrófobo(s)/oleófobo(s) mencionada en lo que precede, se aplica con la ayuda de un soporte empapado, tal como un trapo.

En ciertas pruebas solamente, se somete finalmente el sustrato a un tratamiento térmico de 80°C durante 8 horas.

Se evacúa el sustrato según los tres criterios siguientes:

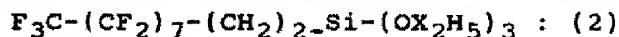
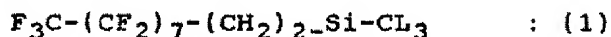
- la medición del ángulo de contacto con el agua inicial es una indicación cuantitativa del carácter hidrófobo del sustrato justo después del tratamiento;

- la altura de la banda de vibración de elongación $\nu(\text{CF}_2)$ absorbente hacia 1146 cm^{-1} , estudiada en espectroscopia FTIR, indica la densidad de los grupos CF_2 injertados sobre el sustrato;

- la medición del ángulo de contacto con el agua en el transcurso de la prueba de *Taber* efectuada por medio de muelas CS 10 F, con aplicación de una fuerza de 500 g, es una indicación cuantitativa del carácter hidrófobo del substrato tratado, después que éste provisto con su revestimiento haya sido sometido a la abrasión de 60 vueltas, respectivamente de 100 vueltas de muelas. Por lo tanto, esta medición permite evaluar la resistencia a la abrasión del revestimiento hidrófobo/oleófobo injertado.

Los resultados se consignan en la tabla anexa, en la cual se emplean las abreviaciones siguientes:

- los agentes hidrófobos se designan con las cifras:



- la limpieza del substrato por medio de una solución de óxido de cerio se señala con el signo (*); si no hay ese producto se limpia con jabón RBS;

- la preparación eventual del substrato por primario se señala con el signo (+);

- los disolventes decano y perfluorado se designan por disolvente d, respectivamente disolvente p.

La comparación de los ejemplos 1 y 2 ilustra la superioridad del disolvente perfluorado sobre el decano.

Se observa un ligero incremento del carácter hidrófobo inicial como la durabilidad (ángulos de contacto con el agua inicial y en el transcurso de la prueba de *Taber*). Pero más significativo es el incremento de la densidad de los grupos CF_2 injertados sobre el sustrato.

En efecto, el espesor de los depósitos de los ejemplos 1 y 2, determinado por reflectometría de rayos X, es del orden de 17 Å en los dos casos. Las cantidades de CF_2 más importantes detectadas en el disolvente perfluorado, pueden atribuirse a una mejor organización de la capa injertada en ese disolvente, es decir un mejor recubrimiento, una mejor tasa de injerto y, a un número menor de zonas sin silano fluorado.

El ejemplo 3 pone en obra un trietoxisilano perfluorado como único agente hidrófobo; se caracteriza por un ángulo de contacto con el agua inicial relativamente bajo. Por otra parte, la densidad de los grupos CF_2 injertados, es inferior al umbral de detección de 10^{-3} .

El ejemplo 5 debe compararse a la vez con el ejemplo 2 y con el ejemplo 3. Se observa un aumento del ángulo de contacto inicial. En otras palabras, la propiedad hidrófoba se confiere por la mezcla de los agentes (1) y (2) a un grado más elevado que por el agente (1) o el agente (2). Por otra parte, las conductas en durabilidad, traducidas por los resultados de la última columna de la

5 tabla, son de un nivel muy bueno. Tal como se indica en el ejemplo 4, debe considerarse en comparación con el ejemplo 5, la limpieza inicial del sustrato con jabón RBS es ligeramente inferior a la limpieza con óxido de cerio relativamente a las tres propiedades evaluadas.

Según el ejemplo 6, la relación con el ejemplo 4, la ausencia de primario, se traduce principalmente por una pérdida de durabilidad.

10 Los ejemplos 7 y 8 deben compararse, respectivamente con los ejemplos 4 y 5. La mejora de durabilidad debida al tratamiento térmico es sensible solamente en el caso de la limpieza del sustrato con jabón RBS.

15 Estos resultados establecen la sinergia del trialcoxisilano perfluorado y del triclorosilano perfluorado en la obtención de un nivel elevado de hidrofobia y de resistencia a la abrasión del revestimiento injertado.

20

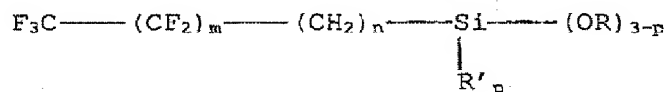
25

Ejemplo No.	Condiciones de Depósito	Angulo de Contacto del agua inicial	Altura en unidades de absorbencia de la vibración de alargamiento $\nu(\text{CF}_2)$ absorbente hacia 1146 cm^{-1}	Angulo de contacto del agua en el transcurso de la prueba de Taber
1	① en disolvente d ★ ⊕	$106^\circ \pm 1^\circ$	$<10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $78^\circ \pm 3^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $65^\circ \pm 4^\circ$ después de 100 vueltas
2	① en disolvente p ★ ⊕	$107^\circ \pm 1^\circ$	$2 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $80^\circ \pm 2^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $68^\circ \pm 5^\circ$ después de 100 vueltas
3	② en disolvente p ★ ⊕	$92^\circ \pm 1^\circ$	$<10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $64^\circ \pm 4^\circ$ después de 60 vueltas
4	① + ② en disolvente p ⊕	$107^\circ \pm 1^\circ$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $84^\circ \pm 3^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $70^\circ \pm 3^\circ$ después de 100 vueltas
5	① + ② en disolvente p ★ ⊕	$109^\circ \pm 1^\circ$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $91^\circ \pm 3^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $81^\circ \pm 3^\circ$ después de 100 vueltas
6	① + ② en disolvente p	$106^\circ \pm 1^\circ$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $66^\circ \pm 3^\circ$ después de 60 vueltas
7	① + ② en disolvente p ⊕ con tratamiento térmico	$105^\circ \pm 1^\circ$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $99^\circ \pm 1^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $95^\circ \pm 1^\circ$ después de 100 vueltas
8	① + ② en disolvente p ★ ⊕ con tratamiento térmico	$108^\circ \pm 1^\circ$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $92^\circ \pm 4^\circ$ después de 60 vueltas ◆ $80^\circ \pm 2^\circ$ después de 100 vueltas

REIVINDICACIONES

1.-Composición que comprende al menos un alcoxisilano y al menos un halosilano, cada uno tiene un grupo perfluorado en al menos un extremo de la molécula.

5 2.- Composición según la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano tiene la fórmula (I):



10

en donde m es 0 a 15; n es 1 a 5; p es 0, 1 ó 2;

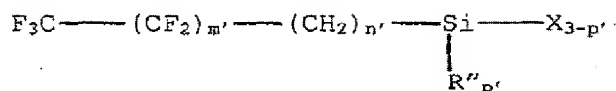
R es alquilo; y R' es hidrógeno o alquilo.

3.- Composición según la reivindicación 2, en donde p es 0.

15 4.- Composición según la reivindicación 2, en donde R es metilo, etilo o propilo.

5.- Composición según la reivindicación 1, en donde el halosilano tiene la fórmula (II)

20



en donde m' es 0 a 15; n' es 1 a 5; p' es 0, 1 ó 2; X es halógeno; y R'' es hidrógeno o alquilo.

6.- Composición según la reivindicación 5, en donde p' es 0.

7.- Composición según la reivindicación 5, en donde X es cloro

5 8.- Composición según la reivindicación 1, en donde la relación molar de alcoxisilano a halosilano está entre 80:20 y 20:80.

9.- Composición según la reivindicación 8, en donde la relación molar de alcoxisilano a halosilano está
10 entre 60:40 y 40:60.

10.- Composición según la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano es un trialcoxisilano, y el halosilano es un trihalosilano.

11.- Composición según la reivindicación 1, la
15 cual comprende además un solvente orgánico perfluorado, por lo que la composición es una solución.

12.- composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un alcoxisilano es

20
$$\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3,$$

13.- Composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un halosilano es

25
$$\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3,$$

14.- Proceso para formar un revestimiento hidrofóbico/oleofóbico sobre un sustrato, que comprende:
a) limpiar el sustrato; y b) aplicar una composición que contiene al menos un alcoxisilano y al menos un halosilano, cada uno tiene un grupo perfluorado en al
5 menos un extremo de la molécula.

15.- Proceso según la reivindicación 14, el cual comprende además, después de limpiar el sustrato, en la etapa a), aplicar una base al sustrato, antes de aplicar
10 la composición.

16.- Proceso según la reivindicación 15, en donde la base comprende una solución basada en $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ en un medio hecho de etanol/(HCl 0.3N acuoso):90/10 por peso.

15 17.- Proceso según la reivindicación 14, el cual comprende además después de aplicar la composición en la etapa b) someter el sustrato revestido a un tratamiento térmico.

18.- Proceso según la reivindicación 14, en
20 donde el sustrato se limpia con una solución de óxido de cerio con una concentración de 20% por peso.

19.- Proceso según la reivindicación 14, en donde el sustrato es un vidriado.

20.- Proceso según la reivindicación 19, en
25 donde el vidriado se hace de vidrio o plástico.

21.- Proceso según la reivindicación 20, en donde el plástico se selecciona del grupo que consiste de poli(metilmecacrilato), polivinil butiral, policarbonato y poliuretano.

5 22.- Proceso según la reivindicación 14, en donde el substrato que tiene la composición aplicada al mismo exhibe un ángulo de contacto al agua inicial según prueba Taber de $92^{\circ} \pm 1^{\circ}$ a $109^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

10 23.- Proceso según la reivindicación 14, en donde el substrato que tiene la composición aplicada al mismo exhibe un ángulo de contacto al agua según prueba Taber de $63^{\circ} \pm 4^{\circ}$ a $99^{\circ} \pm 1^{\circ}$ después de 60 revoluciones.

15 24.- Proceso según la reivindicación 14, en donde el substrato que tiene la composición aplicada al mismo exhibe un ángulo de contacto de agua según prueba Taber de $65^{\circ} \pm 4^{\circ}$ a $95^{\circ} \pm 1^{\circ}$ después de 100 revoluciones.

R E S U M E N

La invención se refiere a una composición para
5 un revestimiento hidrofóbico/oleofóbico que contiene
cuando menos un alcoxisilano y cuando menos un halosilano
cada uno tiene cuando menos un grupo perfluorado en al
menos un extremo de su molécula; se relaciona también con
un procedimiento para formar un revestimiento de este tipo
10 sobre un substrato, así como con esté substrato mismo
cuando se proporciona con su revestimiento, y en
particular, vidriado monolítico, laminado o múltiple,
proporcionado al menos en parte, con su revestimiento.

15

20

25